# **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 48 962.9

**Anmeldetag:** 

21. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber:

Theva Dünnschichttechnik GmbH,

Ismaning/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-

Supraleiterschicht

IPC:

H 01 L 39/24

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Oktober 2003

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Ebert

5

# Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Supraleiterschicht

#### 1. Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Supraleiters.

#### 2. Der Stand der Technik

Dünnschichten aus Hochtemperatursupraleitern (HTS) werden für Anwendungen in der Energietechnik eingesetzt. Das Verschwinden des elektrischen Widerstandes unterhalb der Sprungtemperatur T<sub>c</sub> ermöglicht eine Erhöhung des Wirkungsgrades verschiedenster Vorrichtungen zur Speicherung, Umwandlung oder zum Transport von elektrischer Energie.

Idealerweise sollte dabei die HTS - Dünnschicht auf ein dünnes Metallband großer Länge aufgebracht werden (HTS - Bandleiter). Ein solcher HTS - Bandleiter kann in etablierten Anwendungen Kupferleitungen ersetzen, die mit hohen Strömen belastet sind. Diese hohen Ströme führen im Kupfer zu starken ohmschen Verlusten. Mit dem Einsatz von Supraleitern können diese Verluste vermieden werden.

Weiter können auch Anwendungen, bei denen bereits heute das Kupfer durch konventionelle Supraleiter ersetzt ist, verbessert werden. Die HTS erlauben eine deutlich höhere Betriebstemperatur und halten höheren Magnetfeldern stand. Die daraus resultierende Verringerung des Kühlaufwandes führt zu einer Erhöhung des Wirkungsgrades. Daneben gibt es auch Anwendungen, in denen das Substrat elektrisch nicht leitend sein soll. In diesen Fällen können anstelle des Metallbandes andere Substrate wie z.B. Keramiken verwendet werden.



Für technische Anwendungen interessiert in der Regel besonders die Stromtragfähigkeit des Supraleiters. Als Maß dafür dient die kritische Stromdichte j<sub>c</sub>, definiert als die Stromstärke pro Leiterquerschnitt, die ein elektrisches Feld von lµV/cm im Supraleiter erzeugt. Üblicherweise wird j<sub>c</sub> bei einer Temperatur von 77,4 K angegeben (Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs).

5

10

15

20

25

Als Supraleiter-Material verwendet man heute meist das YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (YBCO) mit einer Sprungtemperatur von knapp über 92 K und kritischen Stromdichten von einigen MA/cm<sup>2</sup>. Alternativ finden auch homologe RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – Verbindungen Verwendung. Hier und im folgenden steht R für Yttrium, ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahl 57 – 71) oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Elemente. Ausnahmen in der Serie der Seltenen Erden stellen die Elemente Cer (Ce) und Praseodym (Pr) dar. Da Ce in Verbindungen bevorzugt vierwertig vorliegt, gibt es keine dem YBCO homologe Ce- Verbindung. PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> existiert zwar, ist jedoch nur bei Verwendung extrem reinen Pr – Materials und unter besonderen Herstellungsbedingungen supraleitend. Wie im Aufsatz von Z. Zou et al. in Phys. Rev. Lett. 80, S. 1074–1077 (1998) erläutert wurde selbst in diesem Fall eine Supraleitung nur in Teilen der Probe beobachtete. In den meisten Fällen sorgen bereits geringfügige Verunreinigungen dafür, dass PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> halbleitend und nicht supraleitend wird.

Von den supraleitenden RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – Verbindungen zeigen nur solche, die als einkristallin geordnete (epitaktische) Schichten vorliegen, eine hohe Stromtragfähigkeit. Zur Herstellung wohl-geordneter, epitaktischer Schichten bedarf es entweder eines texturierten Substrats (Einkristall oder Metallfolie mit Walztextur) oder einer texturierten Pufferschicht auf untexturierten Substraten (z.B. Keramiken, Edelstahlfolien).

Für die Herstellung solcher RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> - Dünnschichten gibt es mehrere etablierte Verfahren, die beispielsweise im Aufsatz von H. Kinder et al., Physica C 282-287, S. 107 (1997) und der Veröffentlichung von J. Geerk et al., in IEEE Trans. on

Appl. Supercond. 11 Nr. 1, S. 3856-3858 (2001) sowie in der DE 39 14 476 erläutert sind Dabei kann man unterscheiden zwischen in situ und ex situ Beschichtungsverfahren:

11.55

20

25

30

5 Bei den in situ Verfahren handelt es sich vorwiegend um physikalische Beschichtungsverfahren oder eine sogenannte Chemical Vapor Deposition (CVD), wobei die Komponenten des Supraleiters im Vakuum unter geeigneten Bedingung auf ein geheiztes Substrat aufgebracht werden. Beim Auftreffen auf das Substrat reagieren die Komponenten unmittelbar und bilden die gewünschte 10 Kristallgitterstruktur aus, wobei die kristalline Orientierung der Unterlage übernommen wird (Epitaxie). Zur Ausbildung möglichst hochwertiger Beschichtungen mit hoher Stromtragfähigkeit (> 1 MA/cm<sup>2</sup>) erfolgt das Wachstum mit relativ geringen Raten von weniger als 1 nm/s. Bei Steigerung der Depositionsrate auf mehrere nm/s sinkt die kritische Stromdichte des Films, 15 insbesondere auf nicht perfekten Substraten wie Metallbändern oder polykristallinen Keramiksubstraten mit künstlich orientierten Pufferschichten. Dies führt zu vergleichsweise langen Depositionszeiten.

Bei den ex situ Verfahren wird zunächst ein amorpher Vorläufer (Precursor) mittels chemischer, physikalischer oder mechanischer Beschichtungsverfahren aufgebracht. Dieser Precursor enthält alle wesentlichen metallischen Bestandteile des Supraleiters, ist jedoch noch nicht kristallin geordnet und damit kein Supraleiter. Die Umwandlung erfolgt gewöhnlich durch Anwendung von Temperaturen jenseits von 600°C in einem geeigneten Gasgemisch, dass die Phasenumwandlung unterstützt und den notwendigen Sauerstoffgehalt einstellt. Die Kristallisation beginnt dabei idealerweise in der Nähe der Grenzfläche zur kristallin geordneten Unterlage. Die Kristallisationsfront kann bei geeigneter Prozessführung mit relativ hoher Geschwindigkeit > 1 nm/s durch das Precursormaterial zur Oberfläche laufen bis dieses verbraucht ist. Auch hier beobachtet man jedoch bei hoher Umwandlungsgeschwindigkeit deutliche Einbußen der kritischen Stromtragfähigkeit. Auch in diesem Fall versucht man daher die Prozessparameter wie z.B. Temperatur und Sauerstoffdruck so zu

wählen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit niedrig genug ist, um ein .Wachstum hochwertiger Schichten mit hoher Stromdichte zu ermöglichen. Im Ergebnis ist auch hier der Zeitaufwand für die Gesamtherstellung der Schicht erheblich.

5

10

15

20

25

30

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden werden zur Herstellung qualitativ hochwertiger RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – Schichten in der Literatur bereits Multilagensysteme beschrieben, die dazu beitragen das Wachstums der HTS - Funktionsschicht zu verbessern. So wird z.B. in der US 5,712,227 beschrieben, wie sich die Qualität einer BiSrCaCuO-Schicht auf einem schlecht gitterangepasstem MgO-Substrat durch eine Zwischenschicht aus YBCO verbessern lässt.

Im Falle eines anderen problematischen Substratmaterials, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saphir), das Probleme mit der Diffusion von Aluminium in den Supraleiter hinein verursacht, wurde in der US 5,162,294 zur Verbesserung der HTS – Schicht eine La<sub>2</sub>. <sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>–Zwischenschicht vorgeschlagen. Auf dieelektrischen Substraten wurden auch schon dünne supraleitende Pufferschichten, insbesondere solche aus RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> beschrieben, die das Wachstum einer darauffolgenden weiteren XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – Schicht (wobei R und X Elemente der Seltenen Erden oder Y oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Elemente darstellen) verbessern helfen, vgl. die Offenbarung der WO00/16412 und der JP 01063212.

In beiden Fällen wird jedoch für die Deposition der Zweilagenstruktur bevorzugt eine niedrige Depositionsrate (0,0667 nm/s) oder ein Verfahren mit inhärent niedriger Depositionsrate (Sputtern, Molekularstrahlepitaxie (MBE)) gewählt. Die Verbesserung der HTS-Qualität geht damit hauptsächlich auf eine Verbesserung der chemischen Kompatibilität von HTS-Schicht und Unterlage zurück. Insbesondere erfolgt in allen Fällen die Deposition der Zwischenschicht unter ähnlichen Wachstumsraten wie die der eigentlichen Funktionsschicht. Dies führt auch hier zu entsprechend langen Herstellungszeiten.

Auch für die Zucht von Einkristallen aus der Schmelze wurden bereits RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – Keimschichten auf einem dielektrischen Substrat beschrieben, vgl. die US 5,869,431. Die Zucht von Einkristallen erfolgt jedoch anders als die Deposition einer Schicht in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts. Die Zusammensetzung der RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>–Schicht wird so gewählt, dass deren Schmelztemperatur über der des zu bildenden XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>–Kristalls liegt, so dass die Keimschicht beim Eintauchen in die Schmelze erhalten bleibt und als Kristallisationskeim dienen kann.

Wie erläutert sind alle vorangehend beschriebenen Verfahren sehr zeitaufwändig. Die Beschichtung langer Metallsubstrate lässt sich jedoch nur durch eine hohe Volumenwachstumsrate wirtschaftlich gestalten. Der vorliegenden Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das eine zügige Herstellung des HTS-Leiters erlaubt und gleichzeitig keine Einbußen an der Schichtqualität und Stromdichte nach sich zieht.

# 3. Zusammenfassung der Erfindung

5

20

25

30

ξ.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Supraleiterschicht auf einem Substrat mit den Schritten einer Deposition einer RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht auf das Substrat mit niedriger Wachstumsrate, wobei R für Yttrium, ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahl 57 – 71) oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Elemente steht und der Deposition einer XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht auf die RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht mit hoher Wachstumsrate, wobei X für Yttrium, ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahl 57 – 71) oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Elemente steht.

Der Erfindung liegt die Beobachtung zugrunde, dass selbst hervorragendes Kristallwachstum sehr schnell erfolgen kann, wenn die Unterlage auf der die folgenden Lagen abgeschieden werden, dem Depositfilm chemisch und kristallographisch sehr ähnlich ist. Im Idealfall handelt es sich um das gleiche Material; man spricht dann von Homoepitaxie. Dem gegenüber spricht man von Heteroepitaxie,

wenn sich Substrat und Deposit chemisch und kristallographisch unterscheiden. Der Unterschied der chemischen Potentiale und die Oberflächenenergien (Oberflächenspannung) bestimmen den Wachstumsmodus und können Insel – oder Lagenwachstum bedingen. Je ähnlicher die chemischen Potentiale und Oberflächenenergien desto leichter und schneller lagern sich die Atome der Wachstumsfront an der bereits existierenden kristallinen Grenzfläche an.

5

10

15

20

Werden im Falle der Heteroepitaxie zu hohe Wachstumsraten verwendet, bleibt den Depositatomen an der Substratgrenzfläche nicht genug Zeit zu geordneter Anlagerung. Es entstehen Kristalldefekte, die auch beim weiteren Dickenwachstum nicht mehr ausheilen und die gesamte Schichtqualität beeinträchtigen. Erfindungsgemäß werden diese Defekte verhindert, indem zunächst eine RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>–Schicht mit geringer Wachstumsrate aufgebracht wird, die bevorzugt als eine Art Keimschicht für die nachfolgend mit hoher Wachstumsrate aufgebrachte XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>–Schicht dient, die die eigentliche Funktionsschicht des Hochtemperatursupraleiters darstellt.

Vorzugsweise ist die niedrige Wachstumsrate < 1 nm/s und die hohe Wachstumsraten > 1 nm/s, bevorzugt > 2 nm/s. Die RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>—Schicht wächst daher ausreichend langsam auf, um sich geordnet anzulagern. Die nachfolgende XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>—Schicht kann wegen der chemischen Ähnlichkeit zur darunter liegenden ersten RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>—Keimschicht mit größerer Wachstumsrate aufgetragen werden, um die Produktivität bei der Herstellung der HTS-Schicht insgesamt zu erhöhen.

Bevorzugt weist die RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht eine maximale Dicke von 500 nm, besonders bevorzugt 100 nm auf und ist vorzugsweise mindestens 5 nm dick. Die XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht weist bevorzugt eine Dicke von > 1µm auf.

Vorzugsweise wird die RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht auf ein zumindest biaxial texturiertes

30 Substrat oder ein Substrat mit einer zumindest biaxial texturierten Pufferschicht aufgebracht. Dadurch wird die benötigte kristallographische Ordnung in der RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht induziert.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht als eine Precursorschicht aufgebracht, die die Metallbestandteile der Hochtemperatursupraleiterschicht enthält. Bevorzugt wird diese Precursorschicht in einem weiteren Verfahrensschritt durch Temperaturbehandlung mit hoher Umwandlungsrate in eine supraleitende XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht umgewandelt. Auch bei dieser alternativen Ausführungsform stellt die erfindungsgemäße RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht, die zuerst mit niedriger Wachstumsrate aufgebracht worden ist, sicher, dass bei der nachfolgenden schnellen Umwandlung der auf der RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht angeordneten Precursorschicht eine XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht ausreichender Qualität entsteht, mit der sich hohe kritische Stromdichten erreichen lassen. Die Umwandlungsrate ist dabei bevorzugt > 2 nm/s.

Besonders bevorzugt ist es, wenn R für eine Seltene Erde mit großem Ionenradius (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) steht oder für Verbindungen, die diese Elemente in Mischungen mit anderen Seltenerdelementen zu mindestens 50% enthalten, da Schichten aus diesen Materialien die Tendenz zeigen, Substratdefekte besonders gut zu überwachsen und auszugleichen.

20

5

10

15

# 4. Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung im Detail beschrieben mit Bezug auf die folgenden Figuren, die zeigen:

- 25 Fig. 1: Schematische Darstellung der Schichtstapelfolge eines HTS Schichtsystems hergestellt mit einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens; und
- Fig. 2: Schematische Darstellung der Schichtstapelfolge eines HTS –

  Schichtsystems hergestellt mit einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

# 5. Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Das Wachstum von einkristallinen Schichten aus der festen Phase (Precursor) oder direkt aus der Gasphase findet weit ab vom thermodynamischen Gleichgewicht statt. Je höher die Wachstumsgeschwindigkeit desto größer ist der Abstand vom Gleichgewicht. Die mit diesem Nichtgleichgewichtszustand verbundenen Schwierigkeiten bei der zügigen Herstellung geordneter HTS-Schichten für hohe Stromdichten werden mit den im folgenden erläuterten Ausführungsbeispielen des erfindungsgemäßen Verfahrens überwunden.

10

15

30

5

Das Wachstum von HTS – Schichten mit hoher Rate und hoher kritischer Stromdichte wird in einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, die zum HTS-Schichtsystem aus Fig. 1 führt, dadurch erreicht, dass auf einer Unterlage 1a mit zumindest oberflächlichen biaxial texturierten Bereichen, z.B. einem dielektrischen Einkristall oder einem texturiertem Metallband, zunächst eine 5 – 500 nm dünne RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>–Schicht 2 mit niedriger Wachstumsrate < 1 nm/s nach konventioneller Technik, z.B. mittels Sputtern, PLD, CVD, Vakuumbedampfung, etc. aufgebracht wird.

Auf diese Keimschicht 2 wird in einem zweiten Verfahrensschritt mit Hochratendepositionsverfahren oder schneller Kristallisation eine bis zu mehrere Mikrometer dicke XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Funktionsschicht 3 aufgebracht. Auf Grund der Ähnlichkeit
der Materialien der Keimschicht 2 und der Funktionsschicht 3 erfolgt das
Wachstum quasi durch Homoepitaxie, d.h. die grenzflächennahe Defektbildung
ist unterdrückt und die Qualität der Schicht verbessert, so dass sich hohe kritische
Stromdichten > 1 MA/cm<sup>2</sup> erreichen lassen. Es ist zu beachten, dass die Schichtdicken in Fig. 1 (und Fig.2) nur schematisch und nicht maßstabsgerecht sind.

In einer Abwandlung der ersten Ausführungsform, die zum Schichtsystem aus Fig. 2 führt, wird auf eine Unterlage 1a mit mindestens einer biaxial texturierten Pufferschicht 1b mittels der genannten Standarddepositionsverfahren mindestens eine ebenfalls biaxial texturierte RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Keimschicht 2 mit niedriger Depo-

sitionsrate < 1 nm/s aufgebracht. Auf diese Keimschicht folgt wiederum die XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – Funktionsschicht 3, die mit hoher Wachstumsrate > 2 nm/s abgeschieden wird.

Aufgrund der gegenüber dem Stand der Technik deutlich höheren Depositionsrate für die XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Funktionsschicht 3 ergeben sich insgesamt erhebliche Produktivitätsvorteile bei der Herstellung von HTS-Schichten.

# 10 Beispiele:

1. Auf einem dielektrischen Einkristall 1a, z.B. MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YSZ (Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid), oder einem biaxial texturieren Metallsubstrat, z.B. Silber, Silberlegierung, Nickel, Nickellegierung oder einem Verbundmaterial, das diese Werkstoffe enthält, wird mit Hilfe eines Standarddepositionsverfahrens eine 5 – 200 nm dicke RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> - Schicht 2 mit niedriger Wachstumsrate < 1 nm/s hergestellt. Auf dieser Schicht wird mit Hilfe eines schnellen Depositionsverfahrens mit hoher Rate > 2 nm/s eine bis zu mehrere Mikrometer dicke supraleitende XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>- Schicht 3 abgeschieden.

20

25

- 2. Auf einem Substrat 1a mit einer biaxial texturierter Pufferschicht 1b wird mit Hilfe eines Standarddepositionsverfahrens eine 5 200 nm dicke RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Schicht (2) mit niedriger Wachstumsrate < 1 nm/s hergestellt. Auf dieser Schicht wird mit Hilfe eines schnellen Depositionsverfahrens mit hoher Rate > 2 nm/s eine bis zu mehrere Mikrometer dicke supraleitende XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>- Schicht (3) abgeschieden.
- Auf einem dielektrischen Einkristall 1a, z.B. MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YSZ (Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid), oder einem biaxial texturieren Metallsubstrat, z.B.
   Silber, Silberlegierung, Nickel, Nickellegierung oder einem Verbundmaterial aus diesen Werkstoffen, wird mit Hilfe eines Standarddepositionsverfahrens eine 5 200 nm dicke RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Schicht 2 mit niedriger Wachs-

tumsrate < 1 nm/s hergestellt. Auf dieser Schicht wird mit Hilfe eines schnellen Depositionsverfahrens oder durch chemische oder mechanische Verfahren eine bis zu mehrere Mikrometer dicke Precursorschicht aufgebracht, die die Metallbestandteile (Kationen) der gewünschten Supraleiterfunktionsschicht enthält. Diese Precursorschicht wird durch Temperaturbehandlung mit hoher Umwandlungsrate, vorzugsweise > 2 nm/s, in eine supraleitende XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – Schicht 3 transformiert.

Auf einem Substrat 1a mit biaxial texturierter Pufferschicht 1b wird mit
 Hilfe eines Standarddepositionsverfahrens eine 5 – 200 nm dicke RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> - Schicht (2) mit niedriger Wachstumsrate < 1 nm/s hergestellt. Auf dieser Schicht wird mit Hilfe eines schnellen Depositionsverfahrens oder durch chemische oder mechanische Verfahren eine bis zu mehrere Mikrometer dicke Precursorschicht aufgebracht, die die Metallbestandteile (Kationen) der gewünschten Supraleiterfunktionsschicht enthält. Diese Precursorschicht wird durch Temperaturbehandlung mit einer hohen Umwandlungsrate, vorzugsweise > 2 nm/s, in eine supraleitende XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>—Schicht 3 transformiert.

5

Auf einem texturierten Substrat 1a oder einem Substrat mit biaxial texturierter Pufferschicht 1b wird mit Hilfe eines Standarddepositionsverfahrens eine 5 – 200 nm dicke, halbleitende PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> - Schicht 2 mit niedriger Wachstumsrate < 1 nm/s hergestellt. Auf dieser Schicht wird mit Hilfe eines schnellen Depositionsverfahrens mit hoher Rate > 2 nm/s eine bis zu mehrere Mikrometer dicke supraleitende XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> - Schicht 3 abgeschieden.

5

# Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Supraleiterschicht auf einem Substrat (1a, 1b) mit den folgenden Schritten:

10

 a. Deposition einer RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht (2) auf das Substrat (1a, 1b) mit niedriger Wachstumsrate, wobei R für Yttrium, ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahl 57 – 71) oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Elemente steht;

15

b. Deposition einer XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht (3) auf die RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht
 (2) mit hoher Wachstumsrate, wobei X für Yttrium, ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahl 57 – 71) oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Elemente steht.

20

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die niedrige Wachstumsrate < 1 nm/s ist und die hohe Wachstumsraten > 1 nm/s, bevorzugt > 2 nm/s ist.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht (2) eine Dicke von < 500 nm, bevorzugt < 100 nm aufweist.
  - Verfahren nach einem der Ansprüche 1- 3, wobei die RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht
     (2) eine Dicke > 5 nm aufweist.

30

Verfahren nach einem der Ansprüche 1- 4, wobei die XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht
 (3) eine Dicke > 1μm aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, wobei die RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht
(2) auf ein zumindest biaxial texturiertes Substrat (1a) oder ein Substrat mit einer zumindest biaxial texturierten Pufferschicht (1b) aufgebracht wird.

5

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 6, wobei die XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht
   (3) als eine Precursorschicht aufgebracht wird, die die Metallbestandteile der Hochtemperatursupraleiterschicht enthält.
- Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Precursorschicht in einem weiteren Verfahrensschritt durch Temperaturbehandlung mit hoher Umwandlungsrate in eine supraleitende XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht (3) umgewandelt wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Umwandlungsrate > 2 nm/s ist.
  - 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 9 wobei R für eine Seltene Erde mit großem Ionenradius (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) oder Verbindungen, die diese Elemente in Mischungen mit anderen Seltenerdelementen zu mindestens 50% enthalten, steht.
  - 11. Schichtsystem aus Hochtemperatur-Supraleitern hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 10.

5

10

15

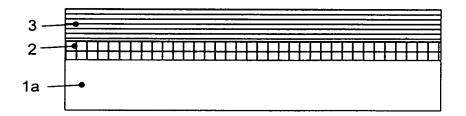
# Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Supraleiterschicht auf einem Substrat (1a, 1b) mit den Schritten einer Deposition einer RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht (2) mit niedriger Wachstumsrate, wobei R für Yttrium, ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahl 57 – 71) oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Elemente steht und der Deposition einer XBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht (3) auf der RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht (2) mit hoher Wachstumsrate, wobei X für Yttrium, ein Element aus der Gruppe der Seltenen Erden (Ordnungszahl 57 – 71) oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Elemente steht. Vorzugsweise ist die niedrige Wachstumsrate < 1 nm/s und die hohe Wachstumsrate > 1 nm/s, bevorzugt > 2 nm/s und die RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Schicht (2) wird bevorzugt auf ein zumindest biaxial texturiertes Substrat (1a) oder ein Substrat mit einer zumindest biaxial texturierten Pufferschicht (1b) aufgebracht.

20

(Fig. 1)

Fig 1.

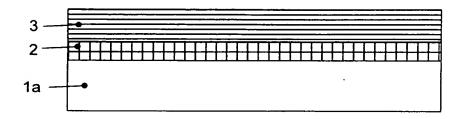


# Theva Dünnschichttechnik GmbH

5

Fig 1.

10



15

Fig 2.

20

